Ueber einige

Phenanthren- und Fluorenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

der philosophischen Facultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

von

Joseph Strasburger

aus Warschau.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1884.

Meinem lieben Bruder

Prof. Dr. Eduard Strasburger

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Anschütz im Laboratorium des Herrn Geh. Regierungsraths Prof. Dr. Aug. Kekulé im chemischen Institut der Bonner Universität unternommen. Es sei mir an dieser Stelle gestattet den genannten Herrn, meinen hochverehrten Lehrern, für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei der Ausführung meiner Arbeit stets zu Theil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. Wallach fühle ich mich ebenfalls zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0468

Seit etwa zwanzig Jahren hat sich die Aufmerksamkeit der Chemiker in ganz besonderem Maasse dem Steinkohlentheer und den in ihm enthaltenen Substanzen zugewandt. Veranlassung hierzu bot einerseits das hohe wissenschaftliche Interesse, welches sich, angeregt durch Aufstellung der Kekulé'schen Benzoltheorie, an die Untersuchung der darin enthaltenen aromatischen Verbindungen knüpfte, andrerseits die practische Bedeutung, welche der Theer, als alleiniges Ausgangsmaterial für die Bereitung der künstlichen Farbstoffe, seit der epochemachenden Entdeckung des Rosanilins für die chemische Industrie gewonnen hatte. Zunächst wurden die niedriger siedenden Antheile des Steinkohlentheers fleissig durchforscht; als es aber im Jahre 1869 Graebe und Liebermann gelungen war das Alizarin aus Anthracen künstlich darzustellen, da zog man auch die höchst siedenden, nun in Folge ihrer Verwendung in der Technik leichter zugänglichen Antheile des Theers in den Kreis der Untersuchung.

Im Zeitraum von 1870—1880 wurde darin eine ganze Reihe neuer Kohlenwasserstoffe aufgefunden (z. B. Methylnaphtalin, Phenanthren, Fluoranthen), andre, bereits von früher her bekannte (z. B. Anthracen, Fluoren, Chrysen, Pyren), besser charakterisirt.

Das Phenanthren, der nächste Begleiter des Anthracens war es, der seit seiner Entdeckung das regste Interesse der Chemiker in Anspruch nahm. Die Gleichheit der Zusammensetzung des Phenanthrens und Anthracens forderte zum Vergleich ihrer Eigenschaften auf und machte die Aufstellung rationeller Formeln nothwendig. Durch die zahlreichen Ar-

beiten von Fittig und Ostermayer[1]), Graebe[2]), Anschütz und G. Schultz[3]), G. Schultz[4]), F. Japp[5]) kann die Frage nach der Constitution des Phenanthrens als erledigt betrachtet werden.

Die behufs Feststellung der Structurformel des Phenanthrens unternommenen Untersuchungen förderten Thatsachen zu Tage, die auch die nahe Beziehung des Phenanthrens zu dem nächst niedriger siedenden Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers — dem Fluoren — klar hervortreten liessen.

Bereits in einer der ersten Arbeiten über Phenanthren wurde von Fittig und Ostermayer[6]) der Nachweis geführt, dass die bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs entstehende Diphensäure beim Erhitzen mit Kalk in Diphenylenketon, welches später als directes Oxydationsproduct des Fluorens erkannt wurde, glatt übergehe. Anschütz und G. Schultz[7]) erhielten bei der trocknen Destillation des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk dasselbe Zersetzungsproduct nebst geringen Mengen Fluoren. G. Schultz[8]) erweiterte diese Beobachtungen, indem er zeigte, dass sowohl das Reductionsproduct des Dinitrophenanthrenchinons, als auch die Diamidodiphensäure unter ähnlichen Bedingungen die entsprechenden Fluorenderivate liefern.

Bis jetzt fehlten Angaben, ob auch zwischen monosubstituirten Derivaten beider Kohlenwasserstoffe ähnliche Beziehungen bestehen; wie denn überhaupt bei der Leichtigkeit, mit der man zu wohlcharakterisirten Disubstitutionsderivaten

---

1) Ann. Chem. (1873), **166**, 361.
2) Ann. Chem. (1873), **167**, 131.
3) Ann. Chem. (1879) **196**, 32.
4) Ann. Chem. (1879) **196**, 1 und Ann. Chem. (1880), **203**, 95.
5) J. chem. soc. (1880), 83 und J. chem. soc. (1880), 663.
6) Ann. Chem. (1873) **166**, 373.
7) Ann. Chem. (1879) **196**, 45.
8) Ann. Chem. (1880) **203**, 99.

beider gelangen kann, die Monoderivate bisher entweder ganz übersehen, oder auch nur flüchtig studirt worden sind.

Einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke in unsern Kenntnissen über Phenanthren und Fluoren zu liefern ist der Zweck vorliegender Arbeit.

Dieselbe zerfällt in zwei Haupttheile:

I. Beschreibung der Phenanthrenderivate.

II. Beschreibung der Fluorenderivate.

I. Phenanthrenderivate.

Das Phenanthren ist im Jahre 1872 fast gleichzeitig von Graebe und Glaser[1]), Fittig und Ostermayer[2]) und Hayduck[3]) im Steinkohlentheer aufgefunden worden.

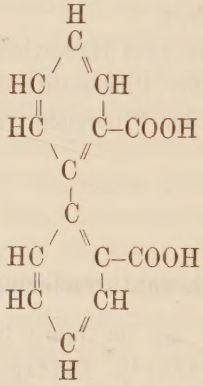
Zahlreiche Derivate dieses Kohlenwasserstoffs sind seither erhalten worden; ohne auf die Gesammtheit derselben näher einzugehen, glaube ich doch einen kurzen Ueberblick über eine Klasse von Phenanthrenabkömmlingen — die Diphensäure und ihre Derivate — geben zu müssen, da dieselben in unmittelbarem Zusammenhang mit meinen eignen Beobachtungen stehen.

In ihrer Abhandlung über das Phenanthren beschreiben Fittig und Ostermayer[4]) eine Säure, die sie durch Oxydation des Phenanthrenchinons mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure gewonnen hatten und Diphensäure benennen. Dieselbe über Kalk destillirt, lieferte eine ketonartige Verbindung — das Diphenylenketon. Schmelzendes Alkali führte letztern Körper in eine neue Säure, die Phenylbenzoesäure über,

---

1) Berl. Ber. (1872) 5, 186.
2) Berl. Ber. (1872) 5, 933.
3) Ann. Chem. (1873) **167**, 177.
4) Ann. Chem. (1873) **166**, 361.

deren Kalksalz mit Kalk gemischt und erhitzt geringe Mengen Diphenyl ergab. Gestützt auf diese Beobachtung, betrachteten Fittig und Ostermayer die Diphensäure als Diphenyldicarbonsäure und schlugen für dieselbe die rationelle Formel vor:



Fernere Beweise für die Richtigkeit dieser Auffassung wurden auch bald darauf erbracht.

Bei der Destillation von Phenanthrenchinon über Natronkalk erhielt Graebe[1]) fast quantitativ Diphenyl, wodurch die nahe Beziehung des Phenanthrens, folglich auch der Diphensäure, zu Diphenyl ausser Zweifel gesetzt wurde. Eine willkommene Bestätigung der Annahme, dass die Gruppe C_2H_2 im Phenanthren an beide Phenylenreste gebunden sei, oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Carboxylgruppen in der Diphensäure an verschiedene Phenylenreste angelagert seien, lieferte die von demselben Forscher ausgeführte Synthese des Phenanthrens $\begin{matrix} C_6H_4CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4CH \end{matrix}$ aus Stilben $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{matrix}$.

Unbestimmt liessen diese Versuche nur noch die relative Stellung der Carboxylgruppen zur Bindungsstelle der Phenylenreste.

Die von Anschütz und Japp[2]) mit Kaliumpermanga-

1) Ann. Chem. (1873) **167**, 145.

2) Berl. Ber. (1878) **11**, 211.

nat unternommene Oxydation der Diphensäure zu Phtalsäure war beweisend dafür, dass die eine der Carboxylgruppen die Orthostellung inne hat, und machte es wahrscheinlich, dass auch der andern dieselbe relative Stellung zukomme.

Die letzte Unsicherheit über diesen Punkt wurde durch die Untersuchung von G. Schultz [1]) gehoben.

Der Gedankengang, der seinem Beweise zu Grunde liegt, ist, kurz gefasst, folgender:

Griess [2]) hatte beobachtet, dass bei der Behandlung der Azoxybenzoësäure aus Metanitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure eine Umlagerung stattfindet und neben etwas Metaamidobenzoësäure als Hauptproduct eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_4$ entsteht, die er als Metadiamidodiphensäure bezeichnete.

Struve [3]) und Hummel [4]), die eine Dinitrodiphensäure, der erste durch Oxydation des von Graebe dargestellten Dinitrophenanthrenchinons, der zweite durch Nitriren der Diphensäure erhalten hatten, betrachteten die bei der Reduction ihrer Nitrosäuren entstehenden Amidosäuren, als untereinander identisch, verschieden jedoch von der von Griess beschriebenen Verbindung.

G. Schultz zeigte nun:

1) dass bei der Reduction der Dijoddiphensäure, die durch Ersatz der Amidogruppen in der Griess'schen Säure mit Jod entsteht, Diphensäure gebildet werde,

2) dass die aus Dinitrodiphensäure (aus Diphensäure) entstehende Diamidodiphensäure mit der von Griess erhaltenen identisch sei.

Den sicheren Nachweis für diese letztere Behauptung

---

1) Ann. Chem. (1879) **196**, 1 und Ann. Chem. (1880) **203**, 95.
2) Berl. Ber. (1874) **7**, 1609.
3) Berl. Ber. (1877) **10**, 75.
4) Ann. Chem. (1878) **193**, 128.

führte G. Schultz nicht nur durch Vergleich der Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Amidosäuren, sondern auch durch das Studium ihres Verhaltens beim Erhitzen mit Kalk.

Griess hatte bei der trockenen Destillation seiner Säure über Kalk Benzidin erhalten, Struve dagegen beobachtete, dass das salzsaure Salz der Diamidodiphensäure mit Natronkalk erhitzt ein bei 155—157° schmelzendes Diamidodiphenyl liefere. G. Schultz konnte die Angaben beider Forscher bestätigen, fand aber, dass unter denselben Verhältnissen beide Säuren dieselben Producte ergeben und dass die bei 157° schmelzende, neben Benzidin auftretende Base nicht ein Diamidodiphenyl, für welches sie Struve gehalten, sondern ein Diamidofluoren sei.

Durch diese Beobachtungen war die Frage nach der Constitution der Diphensäure definitiv gelöst. — Da die Diamidodiphensäure bei der Destillation über Kalk glatt in Benzidin übergeht, so stehen die Amidogruppen in Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste; andererseits entsteht sie aus Metanitrobenzoësäure; beide Carboxylgruppen müssen also die Metastellung zu den Amidogruppen einnehmen; hieraus ergibt sich für die Diamidodiphensäure die einzige mög-

liche Constitutionsformel $\begin{matrix} C_6H_4\{^{[4]}NH_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4\{^{[2]}COOH \end{matrix}$ und für die Diphen-

säure $\begin{matrix} C_6H_4[_2]COOH \\ |\,[1] \\ C_6H_4[_2]COOH \end{matrix}$.

Im Laufe seiner Untersuchungen über die Constitution des Phenanthrens lernte G. Schultz[1]) eine isomere Dinitrodiphensäure kennen, die er β-Dinitrodiphensäure benannt und durch Darstellung ihres Barytsalzes und Methyläthers näher charakterisirt hat.

---

1) Ann. Chem. (1878), **193**, 128.

Eine Mononitrodiphensäure war bislang nicht bekannt; die über diese Verbindung gesammelten Erfahrungen erlaube ich mir in Folgendem niederzulegen.

Zwei Wege konnten eingeschlagen werden, um zu einer einfach nitrirten Diphensäure zu gelangen — directes Nitriren dieser Säure oder Oxydation eines Mononitrophenanthrenchinons. Der erste Weg schien wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten, da Hummel gezeigt hat, dass bei der Behandlung der Diphensäure mit rauchender Salpetersäure ausschliesslich nur die Dinitroverbindung entsteht; leichter schien mir das Ziel nach der zweiten Methode erreichbar zu sein, um so mehr, als in dem vor mehreren Jahren von R. Anschütz und G. Schultz[1]) kurz beschriebenen Mononitrophenanthrenchinon ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Bereitung der Nitrosäure vorlag.

Mononitrophenanthrenchinon.

In der chemischen Literatur findet man Angaben über mehrere verschiedene Mononitrophenanthrenchinone. Erwähnt wurde bereits die von Anschütz und Schultz dargestellte Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 257° liegt; G. Schmidt[2]) gibt an, dass aus drei von ihm aufgefundenen isomeren Nitrophenanthrenen bei der Oxydation mit Chromsäure auch ein α-(Schmelzpunkt 215—220°), β-(Schmelzpunkt 260—266°) und γ-Nitrophenanthrenchinon (Schmelzpunkt 263°) entstehen; vor Kurzem schliesslich hat Lachowicz[3]) durch

1) Berl. Ber. (1876) **9**, 1404.
2) Berl. Ber. (1879) **12**, 1156.
3) J. pract. Chem. (1883) **28**, 172.

Erwärmen des Monochlorphenanthrons mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. ebenfalls eine bei 281° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung eines Nitrophenanthrenchinons dargestellt. Auch der von J. von Siemienski[1]) durch Oxydation des Bromnitrophenanthrens erhaltene, krystallisirte, bromfreie Körper vom Schmelzpunkt 275° kann wohl nichts anderes, als ein Mononitrophenanthrenchinon sein. Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, sind bereits sechs einfach nitrirte Phenanthrenchinone beschrieben worden. Nicht alle diese Angaben würden sich wohl bei Prüfung derselben als vollständig correct erweisen, da die Theorie nur vier Isomere für ein einfach substituirtes Phenanthrenchinon zulässt.

Möglich ist es, dass die beiden zuletzt erwähnten Nitrochinone, in denen das Halogenatom bei der Oxydation durch Sauerstoff ersetzt wird, deren Schmelzpunkte auch nicht weit auseinanderliegen, denselben Körper darstellen. Das durch directes Nitriren gewonnene Nitrophenanthrenchinon, das dem Schmelzpunkt nach der Schmidt'schen β- und γ-Verbindung sehr nahe kommt, kann jedoch mit keiner von beiden identificirt werden, da es sich von ihnen durch seine Schwerlöslichkeit in Eisessig scharf unterscheidet.

Eine genauere Untersuchung dieser Körperklasse erscheint nach Gesagtem jedenfalls wünschenswerth.

Ich wählte das von Anschütz und G. Schultz entdeckte Nitrophenanthrenchinon als Ausgangsmaterial, weil es am leichtesten zugänglich ist und weil die Aehnlichkeit der Darstellungsmethode mit der des sorgfältig untersuchten Dinitrophenanthrenchinons auch auf nahe Beziehungen in der Constitution beider schliessen liess.

Das Phenanthrenchinon bereitete ich aus einem 40—50 pct. Phenanthren enthaltenden Kohlenwasserstoffgemenge

---

1) Dessen Inauguraldissertation pag. 37. Dresden 1881.

sowohl nach der von Fittig und Ostermayer[1]), als auch der von Graebe[2]) angegebenen Methode. Das Graebe'sche Verfahren liefert bessere Ausbeuten, doch ist das Arbeiten mit siedendem Eisessig ziemlich lästig. Auf die Einzelheiten der Ausführung gehe ich nicht ein, da zu den bekannten Thatsachen sich kaum etwas neues hinzufügen liesse.

Das Mononitrophenanthrenchinon stellten Anschütz und G. Schultz dar durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemenge von rauchender und einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. So einfach diese Vorschrift lautet, ist doch ihre Ausführung nicht ganz leicht. Selbst eine geringe Abänderung der Bedingungen, in welchen der Nitrirungsprocess verläuft, bleibt auf die Zusammensetzung des mit Wasser ausgeschiedenen Niederschlags nicht ohne Einfluss. Es ist dies auch leicht erklärlich, wenn man in Erwägung zieht, dass die Zahl der möglichen einfach und zweifach nitrirten Substitutionsproducte des Phenanthrenchinons sich auf einige zwanzig beläuft.

Folgendes Verfahren lieferte verhältnissmässig die besten Resultate: 10 g. Chinon werden allmählig in ein Gemenge von ca. 18 ccm rauchender und 22 ccm einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. eingetragen und die roth gefärbte Flüssigkeit noch 10 Minuten bis zum Verschwinden der Salpetersäuredämpfe gekocht. Hierbei bleibt ein Theil des angewandten Chinons unverändert, wie ich mich durch Abwägen des rohen Nitrirungsproducts zu überzeugen Gelegenheit hatte. Ich erhielt aus 20 g. Phenanthrenchinon durchschnittlich 23 g. Trockensubstanz, während bei durchgreifender Nitrirung 24,3 g. resultiren müssten. Die Ausbeute kann etwas erhöht werden, wenn man gleiche Volumina rauchender und einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. anwendet und das Kochen ein wenig länger andauern lässt,

1) Ann. Chem. (1873) **166**, 365.
2) Ann. Chem. (1873) **167**, 140.

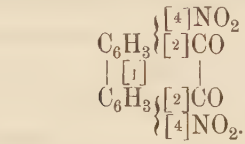
indessen bilden sich hierbei leicht Nebenproducte, die viel schwieriger vom Mononitrophenanthrenchinon zu trennen sind, als unverändertes Chinon. Das Reactionsproduct wird in heisses Wasser geschüttet. Ist der Nitrirungsprocess gelungen, so fallen orangegelbe Flocken aus von etwas röthlicherem Ton, als Phenanthrenchinon und die überstehende Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt.

Wenn der Niederschlag eine braunrothe oder braungelbe Farbe aufweist, so haben sich jedenfalls Nebenproducte gebildet. Das Nitrochinon wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Eisessig, in dem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es scheidet sich in rothgelben, goldglänzenden rhombischen Blättchen ab. Nach zwei bis dreimaliger Krystallisation ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr und liegt zwischen 257—258°, wobei von circa 250° an Bräunung der Substanz eintritt.

Die Ausbeute betrug gewöhnlich dem Gewichte nach die Hälfte des angewandten Chinons, also 40—45 pct. Der Rest bleibt in der Eisessiglösung. Der Rückstand nach Abdampfen des Eisessigs zeigt den Schmelzpunkt ca. 205—215°, besteht also wahrscheinlich der Hauptsache nach aus einem Gemenge von Phenanthrenchinon und Mononitrophenanthrenchinon.

Da zum Umkrystallisiren des Nitrophenanthrenchinons sehr beträchtliche Mengen Lösungsmittel verbraucht werden, so versuchte ich das Nitrirungsproduct mit Eisessig nur auszukochen. Bei Anwendung der fünfzehnfachen Gewichtsmenge an Eisessig kann das Nitrophenanthrenchinon vollständig von unverändertem Phenanthrenchinon befreit werden, haben sich aber andere Nebenproducte gebildet, so ist diese Reinigungsmethode nicht gut anwendbar.

Dinitrophenanthrenchinon



Von Wichtigkeit für die ganze Untersuchung war es, die Stellung der Nitrogruppe im Nitrophenanthrenchinon kennen zu lernen. In zweierlei Art konnte die Lösung dieser Frage versucht werden: Ueberführung des Mononitrophenanthrenchinons in das bekannte Dinitrochinon oder Zurückführung auf eines der drei Amidodiphenyle. Der erste dieser Wege war einfacher, konnte aber nur dann zum Ziele führen, wenn der Nitrogruppe die Parastellung zur Verbindungsstelle der Phenylenreste zukam. Er wurde zunächst eingeschlagen.

2 g reines Mononitrophenanthrenchinon wurden in ein Gemisch von 8 ccm concentrirter Schwefelsäure und 10 ccm rauchender Salpetersäure allmälig unter Erwärmen eingetragen, gekocht, nach dem Erkalten das Reactionsproduct mit heissem Wasser, das sich hierbei tiefroth färbte, ausgekocht, getrocknet, nochmals mit 20 ccm Eisessig ausgekocht und aus ca. 200 ccm Eisessig umkrystallisirt.

Erhalten wurden circa 1 g einer gelbbraun gefärbten Verbindung mit starkem Goldschimmer, deren Schmelzpunkt ich zu 294° bestimmte. — Die Zahlen der Analyse, obgleich etwas zu hoch, zeigten doch zweifellos, dass ein Dinitrophenanthrenchinon vorlag.

0,2723 g Substanz ergaben 0,5683 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.

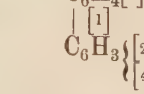
Berechnet für $C_{14}H_6N_2O_6$	Gefunden
C = 56,38	56,91
H = 2,01	2,34.

Beiläufig sei bemerkt, dass alle Analysen der Phenanthrenderivate nach der Mischungsmethode mit pulverigem Kupferoxyd unter Vorlegen von im Wasserstoffstrome reducirten Kupferspiralen ausgeführt wurden.

Das so erhaltene Dinitrophenanthrenchinon wurde mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu Dinitrodiphensäure oxydirt. Die Oxydation verlief sehr rasch; nach einer halben Stunde war der Process beendigt. Die Säure krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Blättchen, aus siedendem Wasser in langen breiten Nadeln, die bei 253° schmolzen. Da der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Dinitrophenanthrenchinons etwas höher lag, als es für das von Graebe[1]) erhaltene und von G. Schultz[2]) näher untersuchte α-Dinitrophenanthrenchinon (Schmelzpunkt 290°) angegeben wird, so stellte ich letzteres auch aus Phenanthrenchinon dar und oxydirte es zu der α-Dinitrodiphensäure.

Der directe Vergleich der Dinitrochinone, sowie der Dinitrosäuren verschiedenen Ursprungs wies vollständige Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften nach. Da für das α-Dinitrophenanthrenchinon von G. Schultz durch Zurückführen auf Benzidin der Beweis geliefert worden, dass beide Nitrogruppen in Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste stehen, so kommt der Nitrogruppe im Mononitrophenanthrenchinon und den sich von ihm ableitenden Derivaten dieselbe relative Stellung zu.

Mononitrodiphensäure.



Das Mononitrophenanthrenchinon kann durch Kochen

1) Ann. Chem. (1873) **167**, 144.
2) Ann. Chem. (1880) **203**, 108.

mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure leicht in die entsprechende Säure übergeführt werden.

Bei Verwendung von 8 g dichromsaurem Kalium und 12 g Schwefelsäure (verdünnt mit 3 Vol. Wasser) auf je 3 g des Nitrochinons ist nach drei- bis vierstündigem Kochen die gelbrothe Färbung des Chinons nahezu verschwunden und fast die ganze Menge der angewandten Substanz in die Mononitrodiphensäure umgewandelt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag vom Oxydationsgemisch getrennt, mit Wasser ausgewaschen und mit Sodalösung behandelt. Nur ein geringer Rückstand an unverändertem Nitrochinon blieb auf dem Filter zurück. Aus der Lösung des Natronsalzes wurde die Nitrodiphensäure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure als weisses Pulver ausgefällt. Bei raschem Zusetzen von Salzsäure zeigte die Säure die Tendenz sich zu Klümpchen zusammengeballt auszuscheiden und blieb alsdann an dem Glasstab und den Wänden des Gefässes haften. Die Analyse der aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab auf die Formel $C_{14}H_9NO_6$ stimmende Zahlen

I. 0,3235 g Substanz verbrannten zu 0,6962 CO_2 und 0,1031 g H_2O.

II. 0,3712 g Substanz gaben 0,7975 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

III. 0,3917 g Substanz ergaben bei 762,5 mm Barometerstand und 21,7° C. 17,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{14}H_9NO_6$	I	II	III
C = 58,53	58,69	58,58	
H = 3,14	3,53	3,44	
N = 4,88			5,14.

Eigenschaften der Nitrodiphensäure: Die Mononitrodiphensäure ist in Alkohol sehr leicht löslich, schwieriger in Aether, sehr schwer in siedendem Wasser, aus dem sie in ziemlich langen, scharf zugespitzten, fast weissen Nadeln vom

Schmelzpunkt 215—216° krystallisirt. Zuweilen, namentlich wenn man die heisse Lösung ihres Barytsalzes mit Salzsäure versetzt, scheidet sie sich als voluminöser Niederschlag in feinen weissen Nadeln aus. Sie besitzt einen intensiv bittern Geschmack. Diese letztere Eigenschaft ist bereits bei einem andern Diphensäurederivat — der Dibromdiphensäure — von Ostermayer[1]) bemerkt worden.

Die aus dem umkrystallisirten Nitrophenanthrenchinon dargestellte Säure war vollständig rein, einige Portionen jedoch, die ich durch Oxydation des mit Eisessig ausgekochten Nitrochinons erhalten, zeigten einen nicht ganz constanten und um mehrere Grad zu niedrigen Schmelzpunkt. Mehrfaches Umkrystallisiren trug nur wenig zur Reinigung bei; bald fand ich, dass durch Ueberführung in das Barytsalz die Säure von der fremden Beimengung getrennt werden kann. Das Baryumsalz der Nitrodiphensäure ist in heissem Wasser ziemlich schwierig löslich; bei weiterem Verdunsten der zurückgebliebenen Mutterlauge schieden sich in geringer Menge kleine rein weisse Nadeln aus, die von den grossen, gelblich gefärbten Krystallen des Nitrodiphensauren Baryums wohl zu unterscheiden waren. Die durch Versetzen des Baryumsalzes mit Salzsäure erhaltene Nitrodiphensäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Auch aus dem leichter löslichen Baryumsalz, dem allerdings noch etwas Nitrodiphensaures Baryum beigemengt war, setzte ich die Säure in Freiheit, sie schmolz ungefähr von 195—205°. Die Ausbeute an Nitrosäure betrug etwa 52 pct. der Theorie. Bei der Oxydation verbrennt ein beträchtlicher Theil des Nitrochinons vollständig, — ein Vorgang, der sich durch reichliche Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht.

---

1) Berl. Ber. (1874) 7, 1091.

Salze der Mononitrodiphensäure.

Mononitrodiphensaures Baryum. $C_{14}H_7NO_6Ba + 2H_2O$. Das Baryumsalz wurde erhalten durch Versetzen der kochenden Lösung der Säure mit überschüssigem Baryum carbonat. Aus dem gelblich gefärbten Filtrat scheidet sich beim Eindampfen das Baryumsalz in gelblich gefärbten, drusenförmig gruppirten Krystallen aus. Das wasserfreie Salz ist gelb gefärbt. Die Analysen stimmen auf $C_{14}H_7NO_6Ba + 2H_2O$.

I. 0,8161 g Substanz gaben bei 120° getrocknet 0,0633 g H_2O ab. (Beim Erhitzen bis auf 200° fand keine keine weitere Gewichtsabnahme statt.)

II. 0,5231 g Substanz bei 120° getrocknet nahmen ab um 0,0399 g

III. 0,3712 g wasserfreies Salz gaben 0,2038 g $BaSO_4$ = 0,11983 g Ba.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_7NO_6Ba + 2H_2O$	I	II
$2H_2O = 7,77$	7,76	7,63.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_7NO_6Ba$	
$Ba = 32,46$	32,28.

Nitrodiphensaures Silber. $C_{14}H_7NO_6Ag_2$. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer neutralen Auflösung des Ammoniaksalzes fällt das nitrodiphensaure Silber als flockiger, ebenfalls schwach gelb gefärbter Niederschlag aus. Es ist löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol, dem Lichte ausgesetzt, bräunt es sich rasch.

Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,2239 g hinterliessen beim Glühen 0,00956 g Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_7NO_6Ag_2$	
Ag = 43,11	42,68.

Das Calciumsalz der Nitrodiphensäure ist in Wasser zerfliesslich; erst bei vollständigem Eintrocknen der Lösung setzt es sich in Krusten ab.

Die neutrale Lösung des Kalisalzes gibt mit Kupfersulfat einen graublauen, mit Eisenchlorid einen gelblichen, mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Amidodiphensäure.

$$C_6H_4[^2]COOH$$
$$|\,[^1]$$
$$C_6H_3\{[^2]COOH$$
$$\{[^4]NH_2.$$

Trägt man in ein siedend heisses Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure Nitrodiphensäure allmälig ein, so löst sie sich darin unter starkem Schäumen vollständig auf. Nach wenigen Minuten ist der Reductionsprocess beendigt. War das doppelte Gewicht der Säure an Zinn angewandt worden, so bleibt von diesem nur ein geringer Rückstand ungelöst zurück. Die klare Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der stark concentrirten Lösung krystallisirt das salzsaure Salz der Amidodiphensäure in weissen silberglänzenden Blättchen. Dieselben von der Mutterlauge abfiltrirt, abgepresst und im Natronkalkexsiccator getrocknet, erwiesen sich als analysenrein. Zwei Chlorbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,3049 g Substanz lieferten 0,1188 g AgCl und 0,0203 g Ag, entsprechend 0,03606 g Cl.

II. 0,3345 g Substanz ergaben 0,1496 g AgCl und 0,0102 g Ag, entsprechend 0,04034 g Cl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{11}NO_4$, ClH	I	II
Cl = 12,09	11,82	12,06.

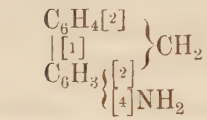
Die Ausbeute an salzsaurem Salz ist nahezu quantitativ.

Aus dem salzsauren Salz kann durch Auflösen desselben in concentrirtem Ammoniak und vorsichtigen Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction die Amidodiphensäure in Freiheit gesetzt werden. Die freie Säure ist so leicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich, dass nur aus sehr concentrirten Lösungen und meist erst beim Reiben der Gefässwände mit dem Glasstab sie sich als weisses amorphes Pulver ausscheidet. In Alkohol ist sie ebenfalls leicht löslich; bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt die Säure in compacten Krystallen aus. Von Chloroform und namentlich Aether wird sie nur sehr schwierig aufgenommen; beide fällen sie aus ihrer alkoholischen Auflösung wieder aus.

Gleich der Diamidodiphensäure erleidet die Monamidodiphensäure bei höherer Temperatur eine eigenthümliche Zersetzung. Im Schmelzröhrchen erhitzt, wird sie bereits bei ca. 150° partiell flüssig, wobei Kohlensäure sich abzuspalten scheint, jedoch tritt erst bei ca. 190° vollständige Schmelzung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Amidosäure farblos auf, auch bei Zusatz von rauchender Salpetersäure tritt keine Färbung ein, wie sie G. Schultz[1]) für die Diamidosäure beschreibt.

1) Ann. Chem. (1879) 196, 28.

Amidofluoren.



Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass beim Erhitzen der Säuren, resp. ihre Amido- und Oxysubstitutionsproducte mit Kalk die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Aber erst anlässlich ihrer Untersuchung über Phenanthrenchinon wandten Anschütz und G. Schultz[1]) dem Umstande ihre Aufmerksamkeit zu, wie verschieden die Producte der Destillation ausfallen können, je nach der Verwendung von Aetzkalk, gelöschtem Kalk oder Natronkalk. Sie führten diese Beobachtung an zwei concreten Beispielen, dem Phenanthrenchinon und der Diphensäure, durch.

Bald darauf konnte G. Schultz[2]) nachweisen, dass auch die Diamidodiphensäure ein ähnliches Verhalten zeige. Diese Säure mit Aetzbaryt erhitzt, liefert fast ausschliesslich Benzidin; ihr salzsaures Salz, mit Natronkalk oder gelöschtem Kalk destillirt, vorzugsweise eine bei 157° schmelzende Base, die als Diamidofluoren erkannt wurde. Diesen Erfahrungen zufolge konnte man erwarten, dass das Product der Destillation des salzsauren Salzes der Monamidodiphensäure über gelöschten Kalk ein Fluorenderivat sein werde.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Das salzsaure Salz der Amidodiphensäure wurde mit etwa der fünfzehn- bis zwanzigfachen Menge an gelöschtem Kalk innig gemengt und in einer einseitig geschlossenen Röhre langsam bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Es destillirte eine roth gefärbte Flüssigkeit, die alsbald in der Vorlage zu einem festen Körper erstarrte; verdünnte Salzsäure löste denselben beim Kochen bis auf einen geringen rothgefärbten Rückstand

1) Ann. Chem. (1879) **196**, 48.
2) Ann. Chem. (1880) **203**, 99.

auf. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten, rascher beim Zusatz concentrirter Salzsäure, das salzsaure Salz der Base ab; dasselbe wurde abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss an Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Directes Hinzufügen von Ammoniak zur salzsauren Lösung erwies sich unzulässig, da hierbei die Base zu verharzen schien und nur eine spärliche Ausscheidung von rothen Flocken erfolgte.

Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag war nicht einheitlich. Bei der Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol schieden sich zunächst, wenn die Concentration richtig getroffen war, hellbraun gefärbte Nadeln ab, die nach nochmaliger Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 122—123° zeigten.

Beim Eindampfen der Mutterlauge fanden noch weitere Ausscheidungen krystallinischer Substanz (vom Schmelzpunkt ca. 60—70°) statt; es gelang mir aber nicht, aus diesen einen Körper von constantem Schmelzpunkt zu isoliren.

Die Ausbeute an der reinen bei 123° schmelzenden Verbindung war nur spärlich, sie betrug aus circa 10 g salzsaurer Amidodiphensäure nur ungefähr 0,6 g Substanz.

Die Verbrennung ergab auf Amidofluoren stimmende Zahlen.

I. 0,1468 g Substanz lieferten 0,4638 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N$	Gefunden
C = 86,18	86,16
H = 6,08	6,42.

Die Analyse konnte jedoch nicht für völlig entscheidend über die Natur des erhaltenen Körpers betrachtet werden, da die aus ihrer Zusammensetzung sich ergebenden Werthe für Amidodiphenyl (C = 85,20 und H = 6,51) und Amidofluoren zu wenig von einander differiren. Von vornherein

war es allerdings sehr unwahrscheinlich, dass die bei 123° schmelzende Verbindung ein Amidodiphenyl sein sollte, denn das Paramidodiphenyl, das erwartet werden konnte, schmilzt bei 49°, Orthoamidodiphenyl bei 45°; nur das Metamidodiphenyl ist nicht genau bekannt, doch für dieses wäre ein so hoher Schmelzpunkt kaum wahrscheinlich.

Jedenfalls war ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass der von mir isolirte Körper ein Amidofluoren sei, noch anderweitig zu erbringen.

Dies gelang mir durch Gewinnung einer mit der beschriebenen identischen Verbindung aus dem Fluoren selbst.

In Betreff der Eigenschaften des Amidofluorens sei auf den zweiten Theil der Arbeit verwiesen.

Eine Erklärung für die Thatsache der Bildung von Fluorenabkömmlingen aus Diphensäurederivaten hat bereits G. Schultz [1]) gegeben. Ich schliesse mich derselben vollständig an.

Diphensäure beim Erhitzen mit Kalk liefert Diphenylenketon. Ein ähnlicher Vorgang spielt sich wahrscheinlich bei der Destillation der Amidodiphensäure ab:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_4 - COOH \\ | \\ C_6H_3\{COOH \\ \quad\{NH_2 \end{matrix} + CaO = \begin{matrix} C_6H_4\} \\ | \quad\}CO \\ C_6H_3\{ \\ \quad\{NH_2 \end{matrix} + CO_3Ca + H_2O.$$

Das intermediär gebildete Amidodiphenylenketon wird durch den bei der Zersetzung eines Theils der organischen Substanz sich abspaltenden Wasserstoff zu Amidofluoren reducirt.

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_4\} \\ | \quad\}CO \\ C_6H_3\{ \\ \quad\{NH_2 \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} C_6H_4\} \\ | \quad\}CH_2 \\ C_6H_3\{ \\ \quad\{NH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Dass bei noch so vorsichtigem Erhitzen die Amidodiphensäure partiell vollständig zerstört wurde, konnte ich

---

1) Ann. Chem. (1880) **203**, 102.

jedesmal beobachten; der Kalk war stets grau gefärbt und ein schwacher Geruch nach Ammoniak machte sich bemerkbar.

II. Fluorenderivate.

Das Fluoren ist bisher weniger sorgfältig untersucht worden als die meisten andern im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Es liegen noch immer sich widersprechende Angaben über einzelne seiner Derivate vor, und auch seine Constitution bildet bis in die letzten Jahre hinein Gegenstand lebhafter Erörterungen.

Die Entdeckung des Fluorens verdanken wir dem französischen Chemiker M. Berthelot[1]).

Im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über Pyroreactionen gelang es ihm aus den zwischen Naphtalin und Anthracen überdestillirenden schweren Oelen zwei neue Kohlenwasserstoffe zu isoliren: das Acenaphten und das Fluoren. Diesen letztern Kohlenwasserstoff charakterisirte er nur flüchtig; er beschränkte sich auf Angabe des Schmelz- und Siedepunkts ohne nach seiner Zusammensetzung und Constitution zu forschen.

Erst mehrere Jahre später nahm Barbier[2]) das Studium des Fluorens wieder auf. Er stellte mehrere Reihen von Derivaten dar, deren Verhalten ihm Schlüsse auf die Constitution des Kohlenwasserstoffs zu ziehen gestattete.

Da Dibromfluoren über Kalk destillirt Diphenyl lieferte, andrerseits das Oxydationsproduct des Kohlenwasserstoffs — das Diphenylenketon — sich identisch mit dem aus Diphen-

1) Ann. Chim. Phys. (1867) [IV], **12**, 222.

2) Bul. soc. chim. (1873) 20, 467 und Ann. chim. phys. (1876) [V] **7**, 479.

säure erhaltenen ketonartigen Körper herausstellte, so war hiermit die nahe Verwandtschaft des Fluorens einerseits zu Diphenyl, andrerseits zu Phenanthren bewiesen und Barbier konnte dasselbe als Diphenylenmethan $(C_6H_4)_2CH_2$ ansprechen.

Diese Ansicht fand ihre Bestätigung im Verlauf eines mit Jodwasserstoff eingeleiteten Reductionsprocesses, wobei Benzol und Toluol als Zersetzungsproducte auftraten. Versuche, auf Grund dieser Beobachtung das Fluoren aus Benzol und Toluol synthetisch darzustellen, scheiterten; ebenso wenig gelang es Barbier, das Diphenylmethan und das Phenyltoluol durch Einwirkung hoher Hitzegrade in Fluoren überzuführen.

Inzwischen war von mehreren Forschern Diphenylenmethan synthetisch dargestellt worden.

Fittig[1]) erhielt es durch Destillation des Diphenylenketons über Zinkstaub; einige Zeit darauf beobachtete Graebe[2]) die Bildung des Diphenylenmethans beim Durchleiten des Diphenylenmethans durch eine glühende Röhre. Diesen letztern Versuch hatte, wie bereits erwähnt, Barbier mit negativem Resultat angestellt.

Selbstverständlich drängte sich jetzt die Frage auf, ob diese Diphenylenmethane identisch untereinander und mit dem Fluoren seien. Der erste Theil dieser Frage wurde von Graebe in bejahendem Sinne beantwortet; den zweiten liess er unentschieden, weil, trotz sonstiger Aehnlichkeiten, er seine eigenen Beobachtungen über die charakteristische Dibromverbindung nicht mit den Angaben Barbier's über das entsprechende Fluorenderivat in Einklang zu bringen vermochte.

Diesen Zweifel zu heben, hatten sich Fittig und A. Schmitz[3]) zur Aufgabe gemacht. Zu diesem Zweck wurden die Eigenschaften einiger Derivate des aus Diphenylen-

1) Berl. Ber. (1873) **6**, 187.
2) Ann. Chem. (1874) **174**, 198.
3) Ann. Chem. (1878) **193**, 134.

keton dargestellten Diphenylenmethans mit den Angaben Bárbier's über die entsprechenden Fluorenderivate verglichen.

Das Resultat dieser Untersuchung war, dass Fittig und Schmitz die Ansicht aussprachen, das Fluoren sei mit dem Diphenylenmethan zweifellos identisch. Ihre in Bezug auf die Dinitroverbindung und die Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffs von den entsprechenden Angaben Barbier's ziemlich stark abweichenden Erfahrungen führten Fittig und Schmitz auf fehlerhafte Beobachtungen seitens des französischen Chemikers zurück.

Barbier beschreibt die Dinitroverbindung des Fluorens als gelbrothe, über 260° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, Fittig und Schmitz erhielten sie vollständig farblos vom Schmelzpunkt 199—201°; bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig konnten sie als ausschliessliches Oxydationsproduct das Diphenylenketon wahrnehmen, während Barbier auch über ein Fluorenchinon berichtet.

Auf Grund dieser Verschiedenheit in den Angaben ist neuerdings wiederum die Identität des Steinkohlentheerfluorens mit dem synthetischen Diphenylenmethan von Carnelley[1]) in Zweifel gezogen worden.

Unter den Umsetzungsproducten des Benzols und Toluols beim Durchleiten beider durch eine glühende Röhre fand Carnelley zwei neue isomere, gegen 300° siedende Diphenylenmethane, die er als γ- und δ-Diphenylenmethan bezeichnet.

Bei der Oxydation beider entstehen ausschliesslich Chinone; Carnelley betrachtet das höher schmelzende (205°) als Dipara-, das niedriger schmelzende (118°) als Dimetaderivat. Da nun nach Barbier das Steinkohlentheerfluoren sowohl ein Chinon, wie auch ein Keton bei der Oxydation bilden soll, so glaubt Carnelley ihm eine unsymmetrische Structur zuschreiben zu dürfen, es also als Ortho-meta-, od. Ortho-paraderivat bezeichnen zu können.

---

1) J. chem. soc. 1880, 701.

Ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit kann diesen Auseinandersetzungen Carnelley's kaum beigemessen werden. Schlüsse über die Constitution der beiden in geringer Menge in den Umsetzungsproducten des Benzols und Toluols aufgefundenen Kohlenwasserstoffe werden lediglich aus der Höhe der Schmelzpunkte gezogen, die Vermuthung über die Constitution des Steinkohlentheerfluorens wird durch experimentelle Beweise nicht gestützt.

Hodgkinson und Matthews[1]), die ganz vor kurzem das Studium der Fluorenderivate aufgenommen haben, erwähnen, dass es ihnen aus dem von 300—310° siedenden Rohfluoren vier Isomere auszuscheiden gelungen sei vom Schmelzpunkt 112—113°, 118°, 124° und 200°. Die Hauptmenge bildete der bei 112—113° schmelzende Antheil und dieser, mit Chromsäure behandelt, lieferte ausschliesslich Diphenylenketon.

Es liegt in diesem Versuche eine neue Bestätigung der Ansicht von Fittig und Schmitz, dass das von Barbier beobachtete Auftreten eines Chinons bei der Oxydation des bei 112—113° schmelzenden Fluorens auf eine Verunreinigung der angewandten Substanz zurückzuführen sei.

Auch die Differenz in den Angaben über Dinitrofluoren scheint auf einer falschen Beobachtung zu beruhen, denn sonst wäre kaum eine Erklärung für die Thatsache zu finden, dass es G. Schultz[2]) möglich gewesen, durch Reduction des Dinitrofluorens aus Steinkohlentheer dasselbe Diamidodiphenylmethan zu erhalten, das er auch durch Destillation der Diamidodiphensäure über Kalk gewonnen hatte.

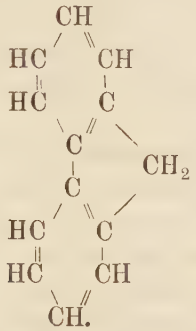
Durch diese verschiedenartigen Untersuchungen kann meines Erachtens nach die Frage nach der Identität des bei 112—113° schmelzenden Steinkohlentheerfluorens mit dem Diphenylenmethan aus Diphenlenketon als erledigt betrachtet werden und zwar in dem Sinne, dass in der That beide denselben Körper darstellen.

1) J. chem. soc. 1883, 163.

2) Ann. Chem. (1880) 203, 100.

Zur vollständigen Klarlegung der Constitution des Fluorens wäre noch die Kenntniss der Bindung der Methylengruppe im Molecül erforderlich.

Auch über diesen Punct liegen eine Reihe von Angaben vor, denen zwar absolute Beweiskraft abgeht, die es aber überaus wahrscheinlich machen, dass das Fluoren ein Diorthodiphenylenmethan sei:



Der bereits mehrfach erwähnte glatte Uebergang der Diphensäure in Diphenylenketon gestattet die Annahme, dass das Carbonyl in letzterm Körper an dieselben Kohlenstoffatome angreift, an denen die Carboxylgruppen in der Diphensäure angelagert sind.

Den sichern Nachweis, dass die CH_2-Gruppe wenigstens mit einem in Orthostellung zur Bindungsstelle der Diphenylenreste befindlichen Kohlenwasserstoffatom verbunden ist, lieferten Anschütz und Japp[1]) in ähnlicher Weise, wie für die Diphensäure: Diphenylenketon mit Kaliumpermanganat oxydirt, liefert ausschliesslich Phtalsäure. Der Umstand, dass neben Ortho-Phtalsäure nicht auch Meta- und Para-Phtalsäure, die gegen Oxydationsmittel beständiger sind, als die Orthosäure, auftreten, spricht sogar sehr dafür, dass das Diphenylenketon ein Diorthoderivat sei.

Im Einklange hiermit steht ferner die Beobachtung von

---

1) Berl. Ber. (1878) **11**, 213.

Schmitz[1]), dass Phenylbenzoësäure mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure behandelt, vollständig verbrennt.

Schliesslich kann zu Gunsten der Auffassung des Fluorens als Diorthoderivat die von Anschütz[2]) vor mehreren Jahren erkannte Gesetzmässigkeit in den Pyrocondensationen angeführt werden, die er folgendermassen formulirt:

„Pyrocondensationen von Diphenylkörpern zu Diphenylenkörpern finden immer so statt, dass die die Phenylreste zusammenhaltenden Atome oder Atomgruppen zu der Bindungsstelle der beiden Phenylreste unter sich — die Diorthostellung einnehmen."

Da bisher keine Ausnahme von dieser allgemeinen Regel bekannt geworden, so darf man voraussetzen, dass die von Gräbe ausgeführte Synthese des mit Fluoren identischen Diphenylenmethans aus Diphenylmethan in dem durch das Gesetz angezeigten Sinne verlaufen sei.

Um ein Bild unsrer jetzigen Kenntnisse über Fluoren zu geben, stelle ich die bekannten Derivate dieses Kohlenwasserstoffs tabellarisch zusammen:

Fluoren und seine Derivate.

Fluoren (*o*-Diphenylmethan)	$C_{13}H_{10}$	Schmelzpunkt 112—113°. Siedepunkt 300—305°. Im Steinkohlentheer.	Berthelot, Ann. Chim. Phys. (1867) [IV] **12**, 223.
		Zersetzungsproduct des Retens.	Berthelot, Ann. Chim. Phys. (1867) [IV] **12**, 142.
		Aus Diphenylmethan durch Einwirkung der Hitze.	Graebe, Ann. Chem. (1874) **174**, 196.
		Diphenylenketon mit P + JH reducirt.	Graebe, Berl. Ber. (1874) **7**, 1625.
		Diphenylenketon über Zinkstaub destillirt.	Fittig und Schmitz, Ann. Chem. (1878) **193**, 135.
		Diphenylenketoncarbonsäure mit Zinkstaub destillirt.	Fittig und Gebhard, Ann. Chem. (1878) **193**, 152.

1) Ann. Chem. (1879) **193**, 125.

2) Berl. Ber. (1878) **11**, 1213.

		Diphenylenessigsäure über den Schmelzpunkt erhitzt.	Friedländer, Berl. Ber. (1877) **10**, 534.
		Ellagsäure über Zinkstaub destillirt.	Barth u. Goldschmiedt, Berl. Ber. (1878) **11**, 846.
		Phenanthrenchinon über Natronkalk und gebrannten Kalk destillirt. (In geringer Menge).	Anschütz und Schultz, Ann. Chem. (1879) **196**, 45.
		Fluorensäure mit gebranntem Kalk erhitzt.	Fittig und Liepmann, Ann. Chem. (1879) **200**, 17.
		Diamidofluoren diazotirt und mit Alkohol zersetzt.	G. Schultz, Ann. Chem. (1880) **203**, 100.
Fluorenpikrinsäure	$C_{13}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$	Schmelzpunkt 80—82°. Aus Fluoren und Pikrinsäure in ätherischer Lösung.	Barbier, Ann. Chem. Phys. (1876) [V], **7**, 486.
		Schmelzpunkt 78—80°.	Fittig und Schmitz, Ann. Chem. (1880) **193**, 136.
Fluorenpikrylchlorid	$C_{13}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Schmelzpunkt 69—70°. Aus Fluoren und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung.	Liebermann und Palm, Berl. Ber. (1875) **8**, 377.
Monobromfluoren	$C_{13}H_9Br$	Schmelzpunkt 101—102°. Aus Fluoren in Chloroform und Brom bei niedriger Temperatur.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 165.
Dibromfluoren	$C_{13}H_8Br_2$	Schmelzpunkt 166—167°. Aus Fluoren in Schwefelkohlenstoff und Brom.	Barbier, Ann. Chim. Phys. (1876) [V], **7**, 490.
		Schmelzpunkt 153—154°. Diphenylenmethan unter Wasser mit Brom zusammengerieben.	Graebe, Ann. Chem. (1874) **174**, 197.
		Schmelzpunkt 162—163°. Dargestellt wie ad 1,	Fittig und Schmitz, Ann. (1878) **193**, 137.
		Schmelzpunkt 165—166°. Dargestellt wie ad 1.	Barth u. Goldschmiedt, Ber. Ber. (1878) **11**, 849.
		Schmelzpunkt 165°. Aus Brom und Fluoren in Chloroform.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 164.
Tribromfluoren	$C_{13}H_7Br_3$	Schmelzpunkt 151°. Aus Dibromfluoren und Brom.	Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 492.
Monobromfluorenbromid	$C_{13}H_9Br$, Br_2	Zersetzt sich bei 150°. Einwirkung von Bromdämpfen auf Fluoren in Schwefelkohlenstoff.	Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 494.

Dichlorfluoren	$C_{13}H_8Cl_2$	Schmelzpunkt 128°. Trocknes Chlor in eine Chloroformauflösung des Fluorens eingeleitet.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 170.
Trichlorfluoren	$C_{13}H_7Cl_3$	Schmelzpunkt 147°. Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Fluoren geleitet.	Holm, Berl. Ber. (1883) **16**, 1081.
Pentadichlorfluoren	$C_{13}H_3Cl_7$	Schmelzpunkt 104°. Chlor in eine siedende Lösung von Dichlorfluoren in Chloroform geleitet.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 170.
Perchlorderivat	$C_{13}H_5Cl_7$	Flüssig. Siedepunkt über 360°. Trocknes Chlor in siedendes Fluoren geleitet.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 171.
Rother chlorhaltiger Körper	$C_{13}H_5Cl_5$	Schmelzpunkt 110°. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Perchlorderivat gewonnen.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 171.
Mononitrofluoren	$C_{13}H_9NO_2$	Ohne bestimmten Schmelzpunkt. Kochen von Fluoren mit verdünnter Salpetersäure.	Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 497.
p-Dinitrofluoren	$C_{13}H_8(NO_2)_2$	Schmelzpunkt über 260°. Fluoren in ein Gemisch von Eisessig und rauchender NO_3H eingetragen.	Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 498.
		Schmelzpunkt 199—201°. Dargestellt wie ad 1,	Fittig und Schmitz, Ann. Chem. (1878) **193**, 140.
		Schmelzpunkt 255—260°. Aus Fluoren und rauchender Salpetersäure.	Barth u. Goldschmiedt, Berl. Ber. (1879) **11**, 849.
p-Diamidofluoren	$C_{13}H_8(NH_2)_2$	Schmelzpunkt 157°. Destillation der Diamidodiphensäure über gelöschten Kalk. Reduction des Dinitrofluorens.	G. Schultz, Ann. Chem. (1880) **203**, 101.
Diacetyldiamidofluoren	$C_{13}H_8(NHC_2H_3O)_2$	Schmelzpunkt über 250°. Kochen des Diamidofluorens mit Essigsäureanhydrid.	G. Schultz, Ann. Chem. (1880) **203**, 101.
Fluorensulfosäure	$C_{13}H_9SO_3H$	Fluoren in Chloroformlösung mit der berechneten Menge SO_3HCl versetzt.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. (1883), 166.
	$(C_{13}H_9SO_3)_2Ba + 2H_2O$		
	$(C_{13}H_9SO_3)_2Cd + 6H_2O$		
Dibromfluorensulfosäure	$C_{13}H_7Br_2SO_3H$	Schmelzpunkt 142°. Dibromfluoren in Chloroformlösung mit SO_3HCl versetzt.	Hodgkinson und Matthews. J. chem. soc. (1883), 172.
Fluorenchinon (?)	$C_{13}H_8O_2$	Schmelzpunkt 180—181°. Aus Fluoren und Chromsäure in Eisessig.	Barbier, Ann. Chim. Phys. (1876) [V], **7**, 500.

Fluorenalkohol	$C_{13}H_{10}O$	Schmelzpunkt 153°. Diphenylenketon mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt.	Barbier, Ann. Chim. Phys. (1876) [V], **7**, 504.
		Wässerige Lösung des Natriumsalzes der Diphenylenglycolsäure mit Natronlauge auf 160° erhitzt.	Friedländer, Berl. Ber. (1877) **10**, 534.
		Phenanthrenchinon mit Aetzkali gekocht (in geringer Menge).	Anschütz und Schultz, Ann. Chem. (1879) **196**, 47.
Acetylaether des Fluorenalkohols	$C_{13}H_9O.C_2H_3O$	Schmelzpunkt 75°. Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid erhitzt.	Barbier, Ann. Chim. phys. (1876) [V], **7**, 506.
Fluorenaether	$(C_{13}H_9)_2O$	Schmelzpunkt ca. 290°. Erhitzen d. Fluorenalkohols über den Schmelzpunkt für sich oder Erhitzen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.	Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 508.
		Erhitzen der Diphenylenglycolsäure über deren Schmelzpunkt oder mit conc. Schwefelsäure.	Friedländer, Berl. Ber. (1877) **10**, 534.

Diphenylenketon und seine Derivate.

Diphenylenketon	$C_{13}H_8O$	Schmelzpunkt 80—82°. Fluoren und Fluorenalkohol mit Chromsäure oxydirt.	Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 502.
		Diphensäure über Kalk destillirt.	Fittig und Ostermayer, Ann. Chem. (1873), **166**, 373.
		Diphenylenketoncarbonsäure für sich destillirt.	Fittig und Gebhard, Ann. Chem. (1878) **193**, 154.
		Phenanthrenchinon mit gebranntem Kalk erhitzt.	Anschütz und Schultz, Ann. Chem. (1879) **196**, 45.
		Phenanthrenchinon mit Aetzkali gekocht.	Anschütz und Schultz. Ann. Chem. (1879) **196**, 45.
		Diphenylenglycolsäure mit Chromsäure oxydirt.	Friedländer, Berl. Ber. (1877) **10**, 535.
		Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Natronlauge mit MnO_4K oxydirt.	Anschütz und Japp, Berl. Ber. (1878) **11**, 211.

Monobrom-diphenylen-keton	$C_{13}H_7BrO$	Schmelzpunkt 104°. Monobromfluoren mit Chromsäure oxydirt.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 165.
α-Dibromdiphenylenketon	$C_{13}H_6Br_2O$	Schmelzpunkt 198°. Dibromfluoren mit Chromsäure oxydirt.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 165.
β-Dibromdiphenylenketon	$C_{13}H_6Br_2O$	Schmelzpunkt 142°. Dibromfluoren mit der berechneten Menge Chromsäure oxydirt.	Holm, Berl. Ber. (1883) **16**, 1081.
Dichlordiphenylenketon	$C_{13}H_6Cl_2O$	Schmelzpunkt 158°. Dichlorfluoren mit Chromsäure oxydirt.	Hodgkinson und Matthews, J. chem. soc. 1883, 170.
p-Mononitrodiphenylenketon	$C_{13}H_7(NO_2)O$	Schmelzpunkt 220°. Aus Diphenylenketon und rauchender Salpetersäure in der Kälte.	G. Schultz, Ann. Chem. (1880) **203**, 103.
p-Dinitrodiphenylenketon	$C_{13}H_6(NO_2)_2O$	Schmelzpunkt 290°. Erwärmen von Diphenylenketon mit rauchender Salpetersäure. Oxydation von Dinitrofluoren mit Chromsäure.	G. Schultz, Ann. Chem. (1880) **203**, 104.
p-Diphenylenketondisulfosaurer Kalk	$C_{13}H_6O(SO_3)_2Ca$	Diphenylenketon mit gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure erhitzt und mit Kalk neutralisirt.	G. Schultz, Ann. Chem. (1881) **207**, 345.
Hexaoxydiphenylenketon	$C_{13}H_2O(OH)_6$	Ellagsäure ein Paar Minuten mit Kalihydrat gekocht.	Barth u. Goldschmiedt, Berl. Ber. (1879) **12**, 1247.

Das nöthige Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen über Fluoren verschaffte ich mir theils durch Verarbeitung von fluorenreichen Steinkohlentheerrückständen, die mir von Herrn Dr. R. Anschütz bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden waren, theils durch Reinigung eines von Dr. Schuchardt aus Görlitz bezogenen Fluorenpräparats.

Die Theerrückstände stellten röthlich gefärbte, bröckliche Kuchen vom Schmelzpunkt ca. 80—95° und Siedepunkt 275—340° dar. Aus ca. $^1/_2$ kg. dieses Rohmate-

rials wurden nach dreimaliger Destillation drei fluorenhaltige Fractionen abgeschieden:

1. 290—295° = 44 g
2. 295—305° = 65 „
3. 305—310° = 71 „

Die Trennung des Fluorens von Phenanthren, Acenaphten und andern Bestandtheilen des Kohlenwasserstoffgemenges wurde bei den ersten zwei Fractionen im Wesentlichen nach Barbier's[1]) Vorschrift durchgeführt. Nach vielfachem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol und aus Eisessig gelang es mir 24 g Fluoren vom Schmelzpunkt 112—113° auszuscheiden. Um aus der dritten Fraction, die grösstentheils aus Phenanthren bestand, den darin enthaltenen Antheil an Fluoren zu isoliren, benutzte ich das verschiedene Verhalten der Pikrinsäureverbindungen beider Kohlenwasserstoffe siedendem Alkohol gegenüber.

70 g Kohlenwasserstoff wurden in der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol gelöst und ungefähr die äquivalente Menge Pikrinsäure in dem zwölffachen Gewicht an Alkohol hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen hatten sich aus der rothgefärbten Flüssigkeit rothe Nadeln ausgeschieden, die ihrem Aussehen und Schmelzpunkt (121—133°) nach, als wesentlich aus Phenanthrenpikrinsäure bestehend, erkannt wurden. — Vom Filtrat wurde etwa ein Drittel abdestillirt und die Flüssigkeit wiederum der Krystallisation überlassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der aber, wie mit dem blossen Auge leicht zu erkennen war, aus zwei Substanzen bestand, nämlich Phenanthrenpikrinsäure und Fluoren, dessen Pikrinsäureverbindung in siedendem Alkohol unbeständig ist. Das Filtrat wurde nun vollständig abgedampft, der Trockenrückstand — ein Gemenge von Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff — getrocknet, pulverisirt und mit starkem Ammoniak versetzt.

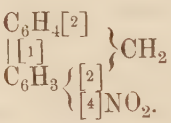
---

1) Ann. chim. phys. (1876) [V], 7, 479.

Die Pikrinsäure ging als Ammoniaksalz in Lösung und wurde durch längeres Auswaschen mit Wasser vom Niederschlag getrennt und dieser durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Eisessig gereinigt. In dieser Weise konnten aus 70 g der Fraction 305—310° noch 9 g reines Fluoren erhalten werden.

Aus dem von Dr. Schuchardt bezogenen Präparat wurde ebenfalls durch oftmals wiederholtes Krystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol und Eisessig der bei 112—113° schmelzende Antheil isolirt. 100 g lieferten ca. 50 g Product, das die richtigen physikalischen Eigenschaften zeigte. Die Reinheit des Fluorens wurde durch Darstellung der bei 80° schmelzenden Pikrinsäureverbindung geprüft.

Nitrofluoren.



In seiner Abhandlung [1]) über Fluorenderivate erwähnt Barbier eines Mononitrofluorens, das er durch vierundzwanzigstündiges Kochen des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure erhalten hatte. Er beschreibt dasselbe als ein amorphes rothgelb gefärbtes Pulver, für das kein bestimmter Schmelzpunkt angegeben werden kann. Ich wiederholte den Versuch und fand, dass das Reactionsproduct in der That ein intensiv gelb gefärbtes Pulver darstellt, das nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Die wenig ansprechenden Eigenschaften dieser Verbindung liessen mich von der nähern Untersuchung desselben absehen, um so mehr, als mir es auf anderm Wege gelungen war, ein krystallinisches Nitrofluoren darzustellen.

---

1) Barbier, Ann. chim. phys. (1876) [V], **7**, 497.

Die Dinitroverbindung, für die von G. Schultz [1]) nachträglich der Beweis geliefert worden ist, dass dieselbe die beiden Nitrogruppen in Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste enthalte, wurde von Barbier durch Eintragen von Fluoren in ein kalt gehaltenes Gemisch gleicher Volumina Eisessig und rauchender Salpetersäure erhalten. Von dem Gedanken ausgehend, dass durch Anwendung einer verdünnteren Salpetersäure unter Beibehaltung der sonstigen Bedingungen sich zunächst vielleicht eine Nitrogruppe werde einführen lassen, versuchte ich mit einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. die Nitrirung durchzuführen. Wurde zu einer kalt gesättigten Lösung von Fluoren in Eisessig Salpetersäure von genannter Concentration allmälig hinzugefügt, so färbte sich zwar die Flüssigkeit gelb, durch Wasser wurde aber, wie das leicht durch Schmelzpunktbestimmungen nachzuweisen war, unveränderter Kohlenwasserstoff gefällt. Wird aber die Lösung zum Sieden erhitzt, so beginnen beim Erkalten sich concentrisch gruppirte Nadeln auszuscheiden, und in wenigen Minuten ist die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt.

Nach mehreren Versuchen fand ich, dass es am vortheilhaftesten sei, folgende Bedingungen bei der Darstellung dieser Verbindung einzuhalten:

5 g Fluoren werden in 100 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und unter Umschütteln 15 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. hinzutröpfeln gelassen; die letzten Antheile Salpetersäure bewirken gewöhnlich eine Trübung der Flüssigkeit; diese wird nun rasch bis zum Aufkochen erhitzt, wobei sich alles klar löst und Salpetersäuredämpfe auftreten. Beim Erkalten krystallisirt, wie erwähnt, die Nitroverbindung aus. Anwendung concentrirter Lösungen oder längeres Erhitzen ist nicht zu empfehlen, da sich

---

1) G Schultz, Ann. Chem. (1880) 203, 100.

dann neben den Nadeln des Nitrofluorens auch gelbe Blättchen, wahrscheinlich einer andern Nitroverbindung, vorfinden.

Aus 10 g Fluoren wurden durchschnittlich 7 g Nitrofluoren erhalten, was einer Ausbeute von 52 pct. entspricht. Die Mutterlaugen mit Wasser gefällt, lieferten eine gelbrothe harzige Substanz.

Analysen, mit dem aus Alkohol zweimal umkrystall. Producte ausgeführt, bestätigten die Auffassung desselben als Mononitrofluoren.

I. 0,2589 g Substanz lieferten 0,7021 g CO_2 und 0,1068 g H_2O.

II. 0,1864 g Substanz ergaben 0,5072 g CO_2 und 0,0731 g H_2O.

III. 0,4490 g Substanz lieferten 25,4 ccm N bei 7,5° C. und 751 mm Barometerstand, entsprechend 0,03036 g N.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{13}H_9NO_2$	I	II	III
C = 73,93	73,96	74,19	
H = 4,27	4,58	4,35	
N = 6,63			6,76.

[Die meisten Fluorenderivate wurden im Schiffchen verbrannt; bei den letzten Analysen stickstoffhaltiger Körper waren die vorgelegten Kupferspiralen mit Methylalkohol reducirt worden.]

Eigenschaften des Nitrofluorens. Das Nitrofluoren stellt aus Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff krystallisirt fast farblose feine Nadeln dar vom Schmelzpunkt 154°. Seiner Löslichkeit in Alkohol und Eisessig nach nimmt es die Mitte zwischen Fluoren und Dinitrofluoren ein; in der Wärme ist es in beiden Lösungsmitteln leicht, in der Kälte nur wenig löslich. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe auf.

Nitrodiphenylenketon.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4[2] \\ |[1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2] \\ [4]NO_2.\end{array}\right. \end{array}\right\}CO$$

Wenn, wie ich vermuthete, das von mir erhaltene Nitrofluoren die Nitrogruppe in Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste enthielt, so war zu erwarten, dass es bei der Oxydation in das von G. Schultz durch Nitriren des Diphenylenketons erhaltene Nitrodiphenylenketon übergehen würde.

Diese Verbindung lässt sich nämlich, wie G. Schultz [1]) gezeigt hat, durch weiteres Nitriren in Dinitrodiphenylenketon überführen, welches seinerseits aus dem Diparadinitrofluoren entsteht. Alle diese Substanzen enthalten folglich die Nitrogruppen in Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste.

1 g reines Nitrofluoren wurde in 10 g Eisessig gelöst und zur siedend heissen Flüssigkeit 2,5 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig allmälig hinzugefügt. Die Lösung färbte sich grün; es fand also Oxydation statt. Beim Erkalten schied sich ein fester Körper aus, von dem eine Probe auf's Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen wurde. Der Schmelzpunkt hatte sich bereits gehoben, doch war er keineswegs constant. Es wurden also noch weitere 1,5 g Chromsäure in Eisessig zur siedenden Lösung hinzugefügt. Diesmal fielen lange gelbe Nadeln aus, die, unterm Microscop betrachtet, ein homogenes Aussehen hatten und auch constant bei 217—218° schmolzen. Der in Eisessig gelöst gebliebene Theil der Verbindung wurde mit Wasser ansgefällt und das Ganze noch einmal aus Eisessig umkrystallisirt, ohne dass der Schmelzpunkt eine Aenderung erlitt.

---

1) Ann. Chem. (1880) **203**, 103.

Die Analyse ergab auf Nitrodiphenylenketon stimmende Zahlen.

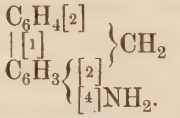
I. 0,2361 g Substanz gaben 0,6014 g CO_2 und 0,0745 g H_2O

Berechnet für $C_{13}H_7NO_3$	Gefunden
C = 69,33	69,46
H 3,11	3,50.

G. Schultz gibt für sein Nitrodiphenylenketon den Schmelzpunkt 220° an. Trotz des geringen Unterschiedes im Schmelzpunkt halte ich beide Verbindungen für identisch, da sich sonst ihre Eigenschaften vollständig decken.

Uebereinstimmend mit den Angaben von G. Schultz lässt sich auch das von mir erhaltene Nitrodiphenylenketon aus Eisessig, Alkohol und Benzol umkrystallisiren. Aus ersterem wird es in besonders gut ausgebildeten Nadeln erhalten, aus Benzol fällt es baumförmig verästelt aus. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe.

Amidofluoren.



Ich versuchte zunächst das Nitrofluoren durch Erhitzen desselben mit Zinn und Salzsäure zu reduciren. Selbst bei längerem Kochen blieb aber die Substanz unverändert zurück. Bessern Erfolg erzielte ich, als das Nitrofluoren gelöst der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt wurde.

Beim langsamen Hinzufügen einer heissen concentrirten Auflösung von Nitrofluoren in Alkohol zu einem in starker Wasserstoffentwicklung begriffenen Gemisch von Zinn und rauchender Salzsäure geht die Amidirung mit Leichtigkeit vor sich. Das schwerlösliche Zinndoppelsalz scheidet sich beim

Erkalten krystallinisch aus. Das Zinn wurde, wie gewöhnlich, mit Schwefelwasserstoff in der Wärme ausgefällt; Ueberschuss an Salzsäure muss vermieden werden und die wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes sehr stark verdünnt sein, um das Mitreissen des schwerlöslichen salzsauren Salzes des Amidofluorens zu verhindern. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Die Concentration der Flüssigkeit durfte nicht zu weit getrieben werden, da nur in dem Falle, wenn das salzsaure Salz erst beim Erkalten der Lösung sich absetzte, dasselbe rein weiss erhalten wurde; hatte die Krystallisation bereits auf dem Wasserbad ihren Anfang genommen, so war das erhaltene Product braun oder roth gefärbt Aus der wässrigen Lösung des auskrystallisirten salzsauren Salzes fällt Ammoniak die freie Base in rein weissen Flocken aus.

Dieselbe Beobachtung, die mir bereits bei der Reindarstellung der Base aus Amidodiphensäure aufgefallen war, konnte ich auch jetzt machen, nämlich, dass Ammoniak zum salzsäurehaltigen Filtrat von Schwefelzinn nicht direct hinzugefügt werden durfte, da in diesem Fall sich die Base roth gefärbt ausscheidet. In Folge dieser Eigenthümlichkeit im Verhalten von Amidofluoren konnte aus den Mutterlaugen von dem auskrystallisirten salzsauren Salz mit Ammoniak nur noch rothgefärbte unreine Substanz ausgefällt werden; auch das durch Schwefelsäure ausgeschiedene schwerlösliche schwefelsaure Salz war stets gefärbt.

Doch ist die in den Mutterlaugen zurückgebliebene Substanzmenge nicht sehr beträchtlich; die Ausbeute an reinem salzsauren Salz betrug 65—70 pct. der Theorie; beim Umkrystallisiren der freien Amidobase traten dann noch weitere Verluste ein.

Als bestes Krystallisationsmittel für Amidofluoren erwies sich verdünnter Alkohol. Die Lösung der Base in überschüssigem Alkohol wurde mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt und auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der-

selben erwärmt. Beim Erkalten krystallisirte das Amidofluoren stets in schwach gefärbten Nadeln. Die Analyse des noch einmal umkrystallisirten Products erwies jedoch seine vollkommene Reinheit:

I. 0,2057 g Substanz lieferten 0,6486 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.

II. 0,3753 g Substanz lieferten 24,4 ccm N bei 5,7° C. und 758 mm Barometerstand = 0,02967 g. N.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{13}H_{11}N$	I.	II.
C = 86,18	85,99	
H = 6,08	6,25	
N = 7,73		7,90.

Bereits beim Herausarbeiten des Amidofluorens fiel mir die Aehnlichkeit desselben mit der aus Amidodiphensäure erhaltenen Base auf. Die vergleichende Untersuchung der Eigenschaften beider wies vollkommene Identität in allen Puncten nach, nur den Schmelzpunkt für die aus Nitrofluoren gewonnene Amidoverbindung fand ich um ein bis zwei Grad höher, als für das Amidofluoren aus Amidodiphensäure. Es lässt sich dies aber leicht erklären aus dem Umstande, dass bei der geringen Menge Substanz, die mir dort vorlag, keine so weitgehende Reinigung möglich gewesen, wie ich sie jetzt durchführen konnte.

Die Beschreibung der Eigenschaften gilt für beide auf verschiedenen Wegen gewonnenen Amidofluorene.

Das Amidofluoren stellt hellgrau bis hellbraun gefärbte Nadeln dar, die bei 124—125° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ausnehmend leicht in Aether, fast unlöslich in siedendem Wasser. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf; bei Zusatz rauchender Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend grün und geht durch dunkelroth in gelbroth über. Von Oxydationsmitteln wird das Amidofluoren überaus leicht an-

gegriffen: Chromsäure in Eisessig wird in der Kälte augenblicklich reducirt, Eisenchlorid ertheilt einer Lösung von Amidofluoren eine schwarz-grüne Färbung und bald scheidet sich aus der Elüssigkeit ein Niederschlag ab. Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes einen voluminösen, gelblichen Niederschlag, der aber fast augenblicklich seine Farbe ändert, die schliesslich in graugrün übergeht.

Salze des Amidofluorens.

Salzsaures Amidofluoren $C_{13}H_{11}N$, ClH. Das salzsaure Salz des Amidofluorens, welches aus dem nur mässig eingedampften Filtrat vom Schwefelzinnniederschlag auskrystallisirt, ist so rein, dass es direct analysirt werden konnte.

I. 0,1563 g Substanz ergaben 0,0861 g AgCl und 0,0123 g Ag, entsprechend 0,02534 g Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N$, ClH	Gefunden
Cl = 16,32	16,21.

Das salzsaure Salz stellt weisse glänzende Blättchen dar, die in kaltem Wasser und starker Salzsäure schwer löslich sind, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Beim Liegen an der Luft bräunen sie sich allmälig.

Das Schwefelsaure Salz fällt als weisses, schwerlösliches Pulver aus bei Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung des salzsauren Salzes.

Salpetersaures Salz. Aus dem Filtrat von Chlorsilber bei der Chlorbestimmung im salzsauren Salz schied sich beim Erkalten das schwerlösliche salpetersaure Salz der Base in gefiederten weissen Krystallen ab.

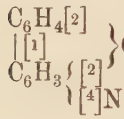
Acetylverbindungen des Amidofluorens.

Eine kleine Probe Amidofluoren wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und ein Paar Mal aufgekocht. Nach dem Erkalten krystallisirten aus der Lösung kleine concentrisch gruppirte Nadeln aus, die sich unlöslich in Wasser erwiesen. Ein vergleichshalber angestellter Versuch zeigte, das essigsaure Salz des Amidofluorens sei in Wasser leicht löslich; es musste also angenommen werden, die Acetylirung sei bereits erfolgt. Der Schmelzpunkt dieser Probe wurde zu 188° bestimmt. Da kaum anzunehmen war, dass mehr als eine Acetylgruppe in das Molecül des Amidofluorens eintreten könne, so glaubte ich ohne Aenderung des Resultats die Base einer längern Einwirkung des Essigsäureanhydrids aussetzen zu dürfen. In Folge dessen wurde eine etwas grössere Portion Amidofluoren eine halbe Stunde lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt.

Obgleich ungefähr dasselbe Verhältniss zwischen angewandter Substanz und Essigsäureanhydrid eingehalten war, wie beim ersten Versuch, entstand ein Niederschlag erst nach längerem Stehen der Lösung. Nicht wenig war ich erstaunt, nun den Schmelzpunkt nur wenig verschieden von dem der freien Base zu finden. Da es nicht undenkbar war, dass die Acetylirung durch irgend welchen Umstand verhindert worden, so wurde dieselbe Portion mit frischem Essigsäureanhydrid noch weitere anderthalb Stunden gekocht, ohne dass sich der Schmelzpunkt wesentlich dadurch verschoben hätte. Ich musste also annehmen, entweder, dass zwei verschiedene Acetylverbindungen vorliegen oder dass durch die längere Einwirkung des Essigsäureanhydrids sonst eine Verschiebung der Atome in dem Molecül des Amidofluorens verursacht worden.

Folgende Versuche klärten den Thatbestand auf.

Monoacetamidofluoren.



1,5 g Amidofluoren wurden in einem Reagenzcylinder mit 7,7 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, wobei starke Erwärmung stattfand, und das Gemisch etwa eine Minute lang zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten erstarrte bald der ganze Inhalt des Reagenzglases. Die durch Trocknen auf einem porösen Thonteller von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreite Acetylverbindung wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab auf Monoacetamidofluoren stimmende Zahlen.

I. 0,1824 g Substanz lieferten 0,5414 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.

II. 0,1770 g Substanz lieferten 0,0942 g H_2O.

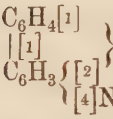
(Die Kohlensäurebestimmung ging verloren.)

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15}H_{13}NO$	I	II
C = 80,72	80,94	—
H = 5,83	6,06	5,91.

Das Monoacetamidofluoren stellt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt kleine concentrisch angeordnete Nadeln dar von weisser Farbe mit einem schwachen Stich in's Rosa. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 188—188,5°.

Vergleichshalber wurde eine kleine Probe Amidofluoren aus Amidodiphensäure ebenfalls acetylirt und hierdurch ein Product von demselben Schmelzpunkt und Eigenschaften erhalten.

Diacetamidofluoren.



2 g Amidofluoren wurden mit 8 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Erst nach Abdampfen eines Theils des Essigsäureanhydrids schied sich die Acetylverbindung krystallinisch aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wurde das neue Acetylamidofluoren in rein weissen glänzenden Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 132—133°. Durch Hinzufügen von Wasser zur alkoholischen Mutterlauge und Erwärmen wurde eine weitere Krystallisation bewirkt; dieses zweite Product schmolz etwas niedriger und nicht ganz constant, nämlich bei 128—130°. Die Resultate der Elementaranlage waren folgende:

I. 0,1752 g Substanz ergaben 0,4928 g CO_2 und 0,0899 g H_2O.

II. 0,1864 g Substanz lieferten 0,5251 g CO_2 und 0,0995 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{17}H_{15}NO_2$	I	II
C = 76,98	76,71	76,83
H = 5,66	5,69	5,92.

Obgleich diese Zahlen ganz gut mit der berechneten Formel übereinstimmen, so glaubte ich doch noch durch anderweitige Versuche prüfen zu müssen, ob in der That eine Diacetylverbindung vorliege.

Es wurde das Verhalten dieser Verbindung beim Kochen mit Wasser, Salzsäure und Kalihydrat untersucht:

1. Nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen einer Probe am Rückflusskühler mit Wasser reagirte dieses deutlich sauer; offenbar hatte sich also etwas Essigsäure abgespalten. Der

Schmelzpunkt der rückständigen Acetylverbindung erwies sich ebenfalls verändert; er lag über 140°, hatte sich also demjenigen der Monoacetylverbindung bereits genähert.

2. Concentrirte Salzsäure verseift die Diacetylverbindung verhältnissmässig leicht. Das salzsaure Salz wurde mit Ammoniak zerlegt; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die freie Base den richtigen Schmelzpunkt von 124°.

3. Durch Zersetzen einer abgewogenen Menge des Diacetylamidofluorens mit titrirter Kalilauge beabsichtigte ich die abgespaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden 0,1832 g Substanz in 5 ccm Alkohol gelöst und aus der Bürette genau 6 ccm nahezu normaler Kalilauge (1 ccm Kalilauge entsprach 5,01 ccm $^1/_{10}$ normaler Oxalsäure) hinzufliessen gelassen. Nach sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde das Erhitzen unterbrochen, die Base mit Wasser ausgefällt und im sorgfältig ausgewaschenen Filtrat das freie Alkali mit $^1/_{10}$ normaler Oxalsäure zurücktitrirt. 22,9 ccm Oxalsäure wurden zur Neutralisation verbraucht; da die ursprünglich zugesetzten 6 ccm Kalilauge 30,06 ccm Oxalsäure entsprachen, so waren 7,16 × 0,0112 = 0,08019 g KOH an Essigsäure gebunden worden; diese Menge ist aequivalent 0,06157 g C_2H_3O oder auf die angewandte Substanz berechnet 33,60%. Aus der Formel $C_{13}H_9N(C_2H_3O)_2$ berechnen sich 32,45% C_2H_3O.

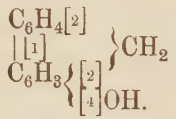
Obgleich die gefundene Zahl sich ziemlich nahe an die berechnete anlehnt, so lege ich dieser Bestimmung keinen grossen Werth bei, da die mit Wasser abgeschiedene Substanz nicht reines Amidofluoren war. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, fiel sie nicht in den charakteristischen Nadeln, sondern undeutlich krystallinisch aus; auch der Schmelzpunkt erwies sich als nicht constant. Um zu entscheiden, ob ein vom Amidofluoren verschiedener Körper vorliege oder dieses durch etwas der Zersetzung entgangene Acetylverbindung verunreinigt sei, führte ich das Ganze in das salzsaure Salz über; die daraus erhaltene Base zeigte die

Eigenschaften des reinen Amidofluorens. Aus dieser Beobachtung konnte geschlossen werden, die Zersetzung der Diacetylverbindung sei keine vollständige gewesen; demnach sollte die Zahl für die abgespaltene Essigsäure eher zu niedrig als zu hoch ausgefallen sein.

Jedenfalls stehen die zuletzt angeführten Beobachtungen nicht im Widerspruche mit den Resultaten der Elementaranalyse; die Thatsache, dass durch Verseifung Amidofluoren wiedergewonnen wurde, stützt sie sogar wesentlich.

Die Zahl der bekannten von Monaminen sich ableitenden Diacetylverbindungen ist nur gering. Meist enstehen dieselben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cyanide. Meines Wissens ist nur ein Fall einer directen Einführung von zwei Essigsäureresten in ein aromatisches Amin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bisher beschrieben worden. Diese Angabe rührt von Bedson [1]) her, dem es in genannter Weise gelungen war, eine Diacetylamidoorthobenzoësäure darzustellen. Den angeführten Thatsachen zu Folge scheint in der besprochenen Verbindung ein analoger Fall vorzuliegen.

Fluorol.



Ungefähr vor einem Jahr hatten Hodgkinson und Matthews [2]) Versuche über Fluoren publicirt, die zum Zwecke der Darstellung des Phenols der Reihe — des Fluorols — unternommen waren. Diese beiden Chemiker hatten den zur Bereitung der Phenole gebräuchlichsten Weg eingeschlagen

1) J. chem. soc. 1880, 756.
2) J. chem. soc. 1883, 183.

— Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali —, jedoch ohne das gewünschte Resultat erreicht zu haben.

Die Entdecker des Diphenylenketons, Fittig und Ostermayer, hatten bereits nachgewiesen, dass beim Schmelzen dieser Verbindung mit Aetzkali, die Bindung des Carbonyls mit einem Phenylenrest gesprengt werde; die Versuche von Hodgkinson und Matthews zeigten, dass die Methylengruppe im Fluoren ebenfalls von schmelzenden Alkalien angegriffen werde unter Ersetzung durch zwei Hydroxylgruppen; daher aus Fluorensulfosäure nicht Fluorol, sondern ein Trioxydiphenyl erhalten wurde.

Das Amidofluoren bot ein geeignetes Ausgangsmaterial, um nach der zweiten zur Gewinnung der Phenole üblichen Methode — Ersetzung der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe — die Darstellung des Fluorols zu versuchen.

Zum Diazotiren wandte ich zunächst das schwefelsaure Salz des Amidofluorens an, doch bald ersetzte ich es durch das salzsaure Salz, das sich als ebenso geeignet erwies. Das Diazotiren wurde mit der abgewogenen Menge Natriumnitrit vorgenommen; der geringste Ueberschuss an salpetrigsaurem Salz erwies sich sehr nachtheilig für den Verlauf der Reaction, indem die Ausbeute an Fluorol dadurch stark herabgedrückt wurde und das Product durch beigemengte Nitroverbindungen gelb gefärbt erschien.

Beim Einhalten folgender Bedingungen erhielt ich die relativ günstigsten Resultate:

1,5 g salzsaures Amidofluoren werden mit ca. 150 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und drei bis vier ccm verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Zu dem mit Eis auf 0^0 abgekühlten Gemisch wird eine Lösung von 0,46 g (berechnet 0,47 g) Natriumnitrit in ca 70 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren hinzutröpfeln gelassen. Nach Hinzugabe der letzten Antheile des Nitrits ist das salzsaure Salz vollständig in Lösung übergeführt.

Die klare gelbe Flüssigkeit zeigt in hohem Grade die

Eigenschaft der Diazoverbindungen mit Phenolen tropäolinartige Verbindungen einzugehen. Namentlich schön ist die Reaction mit β-Naphtolsulfosäure. Jeder Tropfen des Diazids hinzugefügt zur ammoniakalischen Auflösung der Sulfosäure erzeugt eine fuchsinrothe Färbung und bald scheidet sich ein in Wasser schwerlöslicher Farbstoff ab. Aehnliche Fällungen erhält man mit Resorcin (gelbroth), Fluorol(braun). Auf die nähere Untersuchung dieser Körper bin ich nicht eingegangen.

Die Lösung des Diazofluorens wird durch Abfiltriren von einer geringen Menge von Verunreinigungen getrennt und nach Zusatz von etwa 1000 ccm Wasser und 40 ccm verdünnter Schwefelsäure in einer Porcellanschale rasch bis zum Kochen erhitzt. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung trübt sich vorübergehend die Flüssigkeit; nach und nach wird sie aber, indem sich gleichzeitig etwas Harz ausscheidet, wieder klar.

Nach zwei- bis dreistündigem Kochen, wobei das verdampfende Wasser stets wieder ersetzt wird, ist die Flüssigkeit ganz farblos geworden, entwickelt keinen Stickstoff und zeigt auch die Reaction mit β-Naphtolsulfosäure nicht mehr. Sie wird von dem ausgeschiedenen Harz rasch durch Glaswolle abfiltrirt; sehr bald fällt beim Erkalten das in Wasser schwerlösliche Fluorol aus.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene Substanz war von vornherein fast rein weiss; die Ausbeute war befriedigend: aus je 5 g salzsaures Amidofluoren wurden 2,8—3 g Fluorol gewonnen, entsprechend 66—71 pct. der Theorie.

Das bei Verarbeitung der ersten Portionen erhaltene, durch beigemengte Nitroverbindungen gelb gefärbte Product konnte leicht von den Verunreinigungen durch Reduction derselben getrennt werden. Zur alkoholischen Lösung wurde etwas Zinn und concentrirte Salzsäure hinzugefügt und gekocht; nach ein Paar Minuten entfärbte sich die gelbe Flüssigkeit vollständig, hierauf wurde viel Wasser hinzugesetzt und bis zum Wiederauflösen des Niederschlags erhitzt; beim Erkalten schied sich das Fluorol ganz rein aus.

Die Elementaranalyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Fluorols ergab folgende Zahlen:

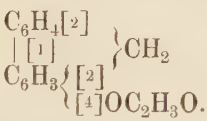
I. 0,1820 g ergaben 0,5694 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.

II. 0,1891 g Substanz lieferten 0,5922 g CO_2 und 0,0973 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{13}H_{10}O$	I.	II.
C = 85,71	85,33	85,41
H = 5,49	5,59	5,71

Eigenschaften des Fluorols. Das Fluorol stellt rein weisse, mikroskopische Nadeln dar, die bei 163—164° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig sehr leicht, etwas schwieriger in Chloroform, löslich sind. In siedendem Wasser ist es schwer, in kaltem fast unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eines schmutzig grünbraunen Niederschlag. Bleiacetat bewirkt eine Fällung, die löslich ist in überschüssiger Essigsäure. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Fluorol mit hellgrüner Farbe auf.

Acetylfluorol.



Bereits kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid genügt, um das Fluorol in die Acetylverbindung überzuführen. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids kann aber auch von längerer Dauer sein, ohne dass irgend eine Veränderung in den Eigenschaften der erhaltenen Verbindung sich bemerkbar macht. Das Acetylfluorol ist in Essigsäureanhydrid ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus demselben beim Erkalten in flachen Nadeln aus.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,2086 g Substanz lieferten 0,6123 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
C = 80,35	80,05
H = 5,35	5,44.

Das Acetylfluorol krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen glänzenden Spiessen, die bei 127—128° schmelzen.

Oxydationsversuche.

Zum Schluss meiner Arbeit beabsichtigte ich, das Fluorol zu Oxydiphenylenketon zu oxydiren. Diese Verbindung verdient einiges Interesse, da sie ihrer Structur nach gewissermaassen die Hälfte des Alizarins darstellt und erwartet werden konnte, dass auch in den Eigenschaften sich vielleicht eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Alizarin äussern würde. Schmitt und G. Schultz[1]) hatten versucht, das Oxydiphenylenketon aus Diphenylensulfosäure darzustellen. Sie hofften, schmelzendes Alkali werde zunächst die Sulfogruppe angreifen, ohne auf das Carbonyl einzuwirken. Indessen wurde bei dieser Reaction ausschliesslich Oxyphenylbenzoësäure gebildet.

Meine Versuche, allerdings mit geringen Quantitäten Substanz ausgeführt, blieben ebenfalls erfolglos.

Freies Fluorol, mit Chromsäure und Eisessig am Rückflusskühler gekocht, ging in eine braune amorphe Substanz über, die in Alkohol und Aether sich schwer löslich erwies und keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte.

Eine einprocentige Permanganatlösung zur alkalischen Lösung des Fluorols hinzugefügt, entfärbte sich bereits in der Kälte augenblicklich unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat. In dem eingedampften Filtrat wurden nach Ansäuern und Ausschütteln mit Aether nur Spuren organi-

1) Ann. Chem. (1881) 207, 344.

scher Substanz gefunden, dagegen konnte aus dem Manganniederschlag mit siedendem Alkohol wieder die amorphe braune Substanz extrahirt werden.

Bessern Erfolg versprach ich mir von der Oxydation des Acetylfluorols. Beim Zusatz von Chromsäure in Eisessig zu einer zum Sieden erhitzten Lösung der Acetylverbindung in Eisessig färbt sich die Flüssigkeit rasch grün und es entweicht viel Kohlensäure. Nach Abdestilliren des Ueberschusses an Eisessig fällt Wasser aus der Lösung eine gelbliche Substanz, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in Krystallform und Schmelzpunkt mit dem Acetylfluorol nahe Uebereinstimmung zeigte; die gelbe Farbe rührte von einer geringen Beimengung her. Auch bei längerem Stehenlassen einer mit Chromsäure versetzten Auflösung des Acetylfluorols in Eisessig trat bereits bei Zimmertemperatur Reduction ein; das ausgefällte Product bestand aber aus der unveränderten ursprünglichen Substanz.

Schlussbemerkungen.

Aus dieser Arbeit dürfte ersichtlich sein, dass auch monosubstituirte Derivate des Phenanthrens ähnliche Beziehungen zu Fluoren aufweisen, wie sie bereits für das Phenanthrenchinon, die Diphensäure und deren Disubstitutionsderivate festgestellt worden sind. Diese Beziehungen, sowie andrerseits die nahe Verwandschaft des Phenanthrens und Fluorens zu Diphenyl gestatten es auch, Schlüsse über die Constitution der Substitutionsderivate der drei Kohlenwasserstoffe, der Diphensäure und des Diphenylenketons zu ziehen.

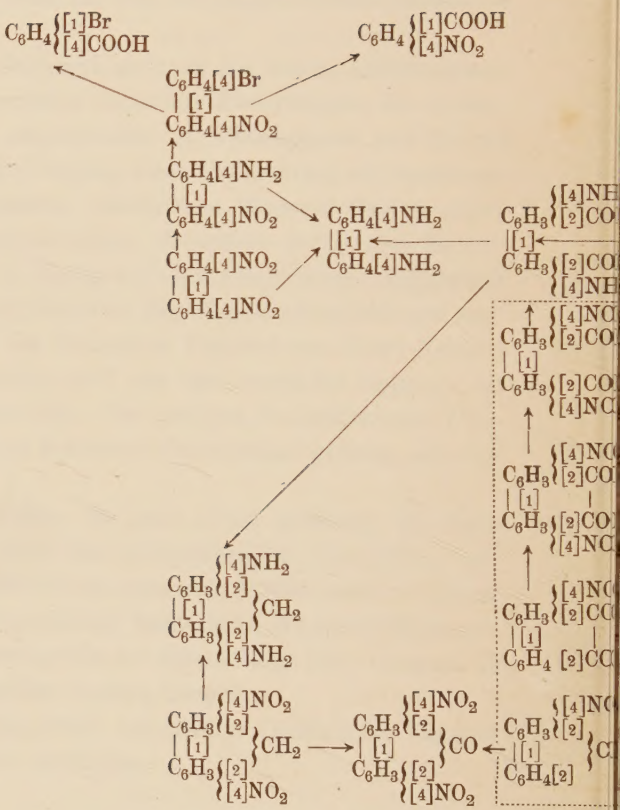
Das der Arbeit beigegebene Schema soll die grundlegenden Untersuchungen von G. Schultz über die Constitution der besagten Verbindungen veranschaulichen und gleichzeitig zeigen, in welcher Weise die von Schultz gewonnenen Resultate benutzt werden konnten zur Erkenntniss der Constitution der wichtigsten in der vorstehenden Abhandlung besprochenen neu dargestellten Substanzen.

Zum Schluss sei auf eine Eigenthümlichkeit im Verhalten der die Diphenylgruppe enthaltenden Kohlenwasserstoffe hingewiesen, welche auch die von mir abgehandelten Substanzen erkennen lassen.

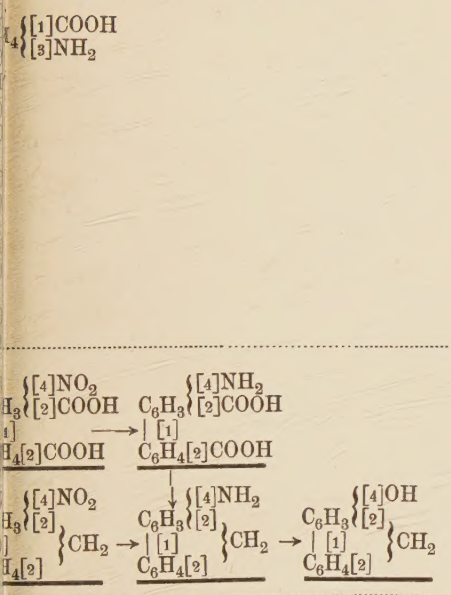
Sowohl das Diphenyl, als auch die beiden Kohlenwasserstoffe, in denen zwischen die beiden Phenylenreste ein kohlenstoffhaltiger Rest eingeschoben ist, Phenanthren und Fluoren zeigen eine besondre Neigung die in Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste befindlichen Wasserstoffatome gegen andre Gruppen auszutauschen. Besonders bringt eine Zusammenstellung der in Bezug auf ihre Constitution sorgfältiger untersuchten Diphenylderivate diese Gesetzmässigkeit zum Ausdruck. Die Zahl der bekannten Paraderivate dieses Kohlenwasserstoffs übersteigt wohl um das zehnfache diejenige der Ortho- und Metaderivate. Die wenigen Phenathren-und Fluorenabkömmlinge von bekannter Constitution gehören alle der Parareihe an.

Ausserdem weisen die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche nach, dass bei gemässigter Einwirkung verschiedener Reagentien auf die genannten Kohlenwasserstoffatome zunächst ein in Parastellung befindliches Wasserstoffatom ersetzt wird, bei durchgreifender Behandlung zwei Gruppen in Parastellung eingeführt werden können.

Die Gewinnung höher substituirte Derivate ist dagegen mit Schwierigkeiten verbunden.



Die durch die punctirte Linie abgegrenzten Verb
gezogen worden, die unterstrichenen sind neu dargestell



n sind in den Kreis meiner Untersuchung